

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031484

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C04B 41/87
C23F 4/00
H01L 21/3065

(21)Application number : 11-207161

(71)Applicant : NIHON CERATEC CO LTD
TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 22.07.1999

(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI
OTAKI HIROMICHI
KISHI YUKIO

(54) CORROSION-RESISTANT COMPOSITE MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a member having high resistances to halogen-based corrosive gases or plasmas thereof and suitable for a large-sized part by forming a corrosive film comprising a rare earth oxide in a specific proportion or above and constituting a site exposed to the halogen-based corrosive gases or plasmas thereof on a support having a coefficient of thermal expansion within a specific range and a specified value or below of dielectric loss.

SOLUTION: The coefficient of thermal expansion of a support is 7×10^{-6} to 12×10^{-6} and the dielectric loss thereof is $\leq 5 \times 10^{-3}$. The content of a rare earth oxide in a corrosion-resistant film is ≥ 50 wt.%. Y₂O₃, Dy₂O₃, Er₂O₃ and like are cited as the rare earth oxide and Y₂O₃ is preferred. When two or more components of oxides are contained, a compound oxide such as Y₂O₃-Al₂O₃ is preferably roentgenologically formed. The corrosion-resistant film is formed by a thermal spraying or a sputtering method. The support is preferably alumina, zirconia or the like. Thereby, cracking or peeling of a film due to a large difference in thermal expansion or a large dielectric loss is scarcely caused even when a large-sized part is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31484

(P2001-31484A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	J 4 K 0 5 7
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	A 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平11-207161	(71) 出願人	391005824 株式会社日本セラテック 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番
(22) 出願日	平成11年7月22日 (1999.7.22)	(71) 出願人	000000240 太平洋セメント株式会社 東京都千代田区西神田三丁目8番1号
		(72) 発明者	鈴木 敦 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番 株式会 社日本セラテック本社工場内
		(74) 代理人	100099944 弁理士 高山 宏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性複合部材

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性が高く、しかも大型部品に適した耐食性複合部材を提供すること。

【解決手段】 熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体と、その上に形成され、希土類酸化物を50重量%以上含む耐食性層とにより複合部材を構成する。そして、その耐食性膜がハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体と、その上に形成され、希土類酸化物を50重量%以上含み、ハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成する耐食性膜とを有することを特徴とする耐食性複合部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイス製造工程および液晶表示装置製造工程に好適な、ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性の高い耐食性複合部材に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス製造工程に代表される化学的腐蝕性の高い環境下で用いられる部材には、石英ガラスやセラミックス焼結体が多く用いられている。このような部材としては、例えば、ベルジャー、チャンパー、サセプター、クランプリング、フォーカスリング等を挙げることができ、これらは例えば腐蝕性の高いハロゲン系ガスによるドライエッチング工程で使用される。

【0003】ところで、半導体デバイスおよび液晶表示装置の製造工程においては、コスト低減の観点から、基板の大型化が図られ、半導体ウエハでは300mmφ、液晶表示装置基板では1m□という極めて大型のものへの対応が要望され、これに伴って製造装置の大型化が必要になってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来使用されてきた石英ガラスでは強度、剛性率の点から大型部品への対応は制限されざるを得ない。また、アルミナセラミックスの大型部品製造では粗大ボアに代表される組織の不均一が問題であり、特に腐蝕性の高い環境下ではこのボアが腐蝕起点になるため、パーティクル発生および腐蝕の促進等の問題が懸念される。特に耐腐蝕性の高い材料としてサファイアがあるが、これも単結晶製造サイズの問題から上記大型部品への対応には限度がある。

【0005】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性が高く、しかも大型部品に適した耐食性複合部材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体と、その上に形成され、希土類酸化物を50重量%以上含み、ハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成する耐食性膜とを有することを特徴とする耐食性複合部材を提供する。

【0007】本発明によれば、熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で比較的小さく、かつ誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体を用い、その上に希土類酸化物を50重量%以上含む耐食性膜を形成して、その耐食性膜をハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位とするので、ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性が高く、しかも大型化した場合でも熱膨張差や誘電損失が大きいに起因するクラックや膜の剥がれが生じ難い。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の耐食性複合部材は、熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体と、その上に形成され、希土類酸化物を50重量%以上含み、ハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成する耐食性膜とを有する。

【0009】希土類酸化物を50重量%以上含む材料は、ハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに対する耐性が高いため、このような材料からなる膜でハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成する。希土類酸化物の量が50重量%未満であると耐食性が不十分である。希土類酸化物としては、 Y_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 等を挙げることができる。これらの中では Y_2O_3 が好ましい。耐食性膜はこのような希土類酸化物単独であってもよいし、他の成分を含んでもよい。また、2成分以上の酸化物を含む場合にはX線的に複合酸化物を形成していることが好ましい。このような複合酸化物としては、 $Y_2O_3 - Al_2O_3$ 系のものが好ましく、例えば $YAlO_3$ 、 $Y_4Al_2O_{11}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ （イットリウム-アルミニウム-ガーネット）等を挙げることができる。

【0010】耐食性膜の形成方法は、溶射法やスパッタリング法等の従来から用いられている成膜技術を採用することができ、特に限定されるものではないが、溶射法で成膜する場合には、減圧下で原料および成膜装置の水分バージを十分に行うことが望ましい。これにより気孔率の少ない膜を形成することができる。

【0011】耐食性膜を支持する支持体は、熱膨張率が 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} で誘電損失が 5×10^{-3} 以下であれば、その材料は特に限定されないが、アルミナ、ジルコニア等のセラミックス焼結体が好適である。支持体の熱膨張率を 7×10^{-6} ～ 12×10^{-6} としたのは、この範囲外であると耐食性膜との熱膨張差により膜の剥がれ、クラック等が発生しやすくなるからである。また、支持体の誘電損失を 5×10^{-3} 以下としたのは、これ以上であるとGHz帯域での使用に際して支持体が発熱し、支持体と耐食性膜との間で熱応力による剥がれやクラックが生じやすくなるからである。

【0012】支持体の耐食性膜を形成する側の表面粗さは特に限定されないが、中心線平均表面粗さ R_a が2μ

m以上であることが望ましい。これにより、より強固な接合界面を得ることができる。さらに好ましくはRaが5 μ m以上である。

【0013】以上のように、熱膨張率が $7 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体の上に、希土類酸化物を50重量%以上含む耐食性膜を形成して、その膜がハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成することにより、ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性が高く、しかも大型部品に適した耐食性複合部材が得られる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。純度99.9%の酸化イットリウム(Y_2O_3)と純度99.9%以上の酸化アルミニウム(Al_2O_3)を用い、プラズマ溶射装置により150mm \square のセラミックス支持体の表面に厚さ100 μ m程度の耐腐食性膜を成膜し、表1のNo. 1~5の複合部材を得た。支持体としては、No. 1, 2, 3, 5では熱膨張率が $8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ の酸化アルミニウム(アルミナ)を用い、No. 4では熱膨張率が $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ のムライトを用いた。No. 5の支持体は原料としてアルカリ金属を多く含む低純度品を用いて誘電損失を大きくした。また、耐食性膜としては、No. 1, 4では Y_2O_3 のみ、No. 2, 5ではイットリウム-アルミニウム-ガーネット(YAG)、No. 3では Y_2O_3 と Al_2O_3 の混合物(Y_2O_3 30%)を用いた。

【0015】このようにして得られた複合部材を平行平*

*板型RIEエッチング装置のチャンバー内に装入し、 $CF_4 + O_2$ のプラズマによる腐蝕試験を行った。その際、研磨面の一部をポリイミドテープでマスクし、マスクのある部分とない部分の段差を測定することによりエッチング速度を算出した。表1にこれらの結果を示す。

【0016】表1に示すように、本発明の範囲内の実施例であるNo. 1, 2は、エッチング速度が3nm/minと極めて小さな値を示し、支持体と耐食性膜との界面の異常も発生しなかった。

【0017】これに対して、耐食性膜の希土類元素(Y_2O_3)含有率を本発明の範囲外としたNo. 3ではエッチング速度が8nm/minと耐エッチング性(耐食性)が低下した。また、支持体の熱膨張率が本発明の範囲から外れるNo. 4は、支持体と耐食性膜との界面でクラックが確認された。さらに、支持体の誘電損失が本発明の範囲を外れるNo. 5は、同様に支持体と耐食性膜との界面でクラックが確認された。

【0018】次に、酸化アルミニウム(アルミナ)からなる内径400mmの半球状ドーム形状品を作製し、これを支持体としてその内面にプラズマ溶射法によりYAG層をコーティングして、上記No. 2と同様の組合せの複合部材評価品を得た。この複合部材評価品をプラズマチャンバー内にセッティングし、上述の実施例と同様にプラズマによるエッチングテストを行った。その結果、エッチング速度は4nm/minであり、支持体と耐食膜との界面には異常は観察されなかった。

【0019】

【表1】

No.	耐食性膜		支持体		エッチング速度 (nm/min)	支持体/ 膜界面 の異常	備考
	組成	希土類元素 含有率(%)	熱膨張率 ($\times 10^{-6}$)	誘電損失 ($\times 10^{-3}$)			
1	Y_2O_3	100	8	4	3	無し	実施例
2	YAG	57	8	4	3	無し	実施例
3	$Y_2O_3 + Al_2O_3$	30	8	4	8	無し	比較例
4	Y_2O_3	100	5	3	3	界面クラック	比較例
5	YAG	57	8	8	3	界面クラック	比較例

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、熱膨張率が $7 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ で誘電損失が 5×10^{-3} 以下の支持体と、その上に形成され、希土類酸化物を50重量%以上含む耐食性膜を形成し、この※

※膜がハロゲン系腐蝕ガスあるいはそれらのプラズマに曝される部位を構成するので、ハロゲン系腐蝕ガスまたはハロゲンガスプラズマに対する耐性が高く、しかも大型部品に適した耐食性複合部材を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大滝 浩通
宮城県仙台市泉区明通三丁目5番 株式会社
社日本セラテック本社工場内

(72)発明者 岸 幸男
宮城県仙台市泉区明通三丁目5番 株式会社
社日本セラテック本社工場内

(4)

特開2001-31484

Fターム(参考) 4K057 DD01 DE01 DE06 DE11 DM01
DM35 DM40 DN01
5F004 AA16 BB29